

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/005564 A1

(51) 国際特許分類: C09J 151/06, 11/06, C08F 259/08, B32B 1/08, 27/30, F16L 58/10

(74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号 ビジュアル・シティー 401 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010350

(22) 国際出願日: 2004 年 7 月 14 日 (14.07.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-274333 2003 年 7 月 14 日 (14.07.2003) JP  
特願2004-091662 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電工ファインポリマー株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER, INC.) [JP/JP]; 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目 9 5 0 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森内 清晃 (MORIUCHI, Kiyooki) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 早味 宏 (HAYAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西川 信也 (NISHIKAWA, Shinya) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

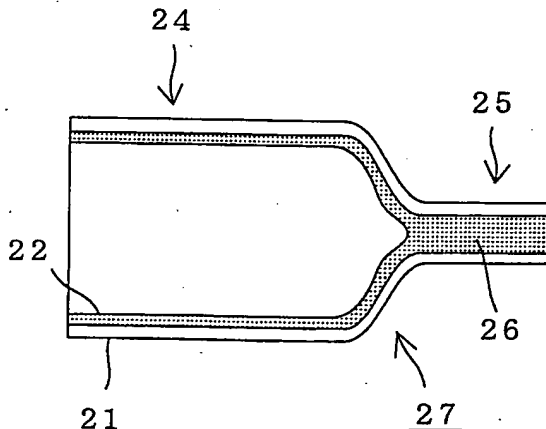
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, MOLDED OBJECTS, AND PROCESS FOR PRODUCING HEAT-SHRINKABLE TUBE

(54) 発明の名称: 接着性組成物、その製造方法、成形物、及び熱収縮性チューブの製造方法



(57) Abstract: An adhesive composition which comprises 100 parts by weight of a fluoropolymer and 2 to 30 parts by weight of an unsaturated compound having at least one polar group selected from the group consisting of epoxy and carboxy and in which the fluoropolymer has been grafting-modified with the unsaturated compound having one or more polar groups by irradiation with an ionizing radiation; and molded objects, such as a heat-shrinkable tube and a heat-shrinkable cap, which each has a layer of the adhesive composition.

(57) 要約: フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を 2~30 重量部の割合で含有し、かつ電離放射線の照射により該フッ素系ポリマーが該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性されている接着性組成物、その製造方法、該接着性組成物からなる層を備えた熱収縮

WO 2005/005564 A1

性チューブ、熱収縮性キャップなどの成形物。

## 明細書

接着性組成物、その製造方法、成形物、及び熱収縮性チューブの製造方法

5

### 技術分野

本発明は、ホットメルト可能であり、金属製被着体などに対する接着性と耐熱性に優れた接着性組成物、及び該接着性組成物からなる接着層が配置された成形物に関する。成形物としては、熱収縮性チューブの内面に該接着層が配置された構造の多層熱収縮性チューブ及び熱収縮性キャップが代表的なものである。また、本発明は、前記接着性組成物及び多層熱収縮性チューブの製造方法に関する。

10

本発明の接着性組成物、多層熱収縮性チューブ及び熱収縮性キャップは、連続使用温度が150℃以上の高度の耐熱性が要求される電線、ワイヤーハーネス（組み電線）、配管の保護、接続部や端部の気密封止に好適に適用することができる。

15

### 背景技術

自動車や航空宇宙用機器などに配置されている電線、ワイヤーハーネス、配管などの各部材は、高温環境下で使用されるため、それらの保護、接続、気密封止などに用いられる接着性材料には、連続使用温度が150℃以上という高度な耐熱性が要求されている。

20

例えば、自動車に用いられるワイヤーハーネスの結束や接続、分岐部の保護には、絶縁性及び防水性の観点から、内面にホットメルト接着剤層を配置した熱収縮性チューブが使用されている。内面にホットメルト接着剤層を配した熱収縮性チューブは、銅、鉄、ステンレスなどで構成されている油圧配管の防食や接続部の防水性向上のためにも使用されている。

25

内面にホットメルト接着剤層を設けた熱収縮性チューブは、該熱収縮性チューブを加熱収縮させて被着体の周囲に密着させる際に、ホットメルト接着剤が溶融して被着体表面と熱収縮性チューブとの隙間を埋めかつ接着するこ

とにより、熱収縮性チューブの端部からの水や腐食性ガスの侵入を防ぎ、それによって、防水性や防食性を発揮する。

従来、熱収縮性チューブ本体を構成する素材としては、例えば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、架橋ポリエチレン、フッ素樹脂、フッ素ゴムが用いられている。連続使用温度が150℃以上の高度の耐熱性が要求される用途では、一般に、フッ素樹脂やフッ素ゴムなどのフッ素系ポリマーからなる熱収縮性チューブが使用されている。

熱収縮性チューブの内面に配置するホットメルト接着剤としては、ダイマー酸系ポリアミド樹脂、ポリアミド6、ポリアミド10、ポリアミド11などのポリアミド系樹脂を主成分とする接着性組成物が代表的なものである。これらのホットメルト接着剤は、熱収縮性チューブの内面にコーティングされている。ところが、これらのホットメルト接着剤は、連続使用温度が高々105℃程度までであり、連続使用温度が150℃以上という高度な耐熱性が要求される用途には適用することができなかった。すなわち、従来の熱収縮性チューブは、被着体の周囲に密着させた状態で、150℃以上の高温条件下に長時間保持すると、被着体に対する接着力が低下する。

従来、フッ素樹脂からなる架橋熱収縮性チューブの内面に、低融点で高流動性のフッ素樹脂組成物層を配置した2層構造の熱収縮性チューブが提案されている（特開平5-57791号公報）。この熱収縮性チューブは、加熱収縮時に内面層のフッ素樹脂組成物が熔融し、被着体と熱収縮性チューブとの隙間を埋めることができるものの、該フッ素樹脂組成物が接着性を有しないために、被着体に接着して防水性や防食性を高める機能を発揮するという点では満足できるものではなかった。

25

#### 発明の開示

本発明の課題は、ホットメルト可能で、金属製被着体（金属表面層を有する被着体を含む）などの各種被着体に対する接着性及び耐熱性に優れた接着性組成物を提供することにある。

また、本発明の課題は、ホットメルト可能で、金属製被着体を含む各種被

着体に対する接着性及び耐熱性に優れた接着性組成物からなる接着層が配置された成形物を提供することにある。

特に、本発明の課題は、熱収縮性チューブの内面に、金属製被着体を含む各種被着体に対する接着性及び耐熱性に優れた接着性組成物からなる接着層  
5 が配置された構造の多層熱収縮性チューブ及び熱収縮性キャップを提供することにある。

本発明の他の課題は、前記接着性組成物及び多層熱収縮性チューブの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、フッ素樹脂  
10 やフッ素ゴムなどのフッ素系ポリマーに、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を配合し、得られたフッ素系ポリマー組成物に電離放射線を照射して、該フッ素系ポリマーを該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性することにより、  
15 ホットメルト可能で、金属製被着体を含む各種被着体に対する接着性に優れ、かつ連続使用温度が150℃以上の高度の耐熱性を有する接着性組成物の得られることを見出した。

本発明の接着性組成物は、熱収縮性チューブなどの成形物の所望箇所に接着層として配置することができる。特に、フッ素系ポリマー及び多官能モノマーを含有する放射線架橋性組成物から形成された熱収縮性チューブの内面  
20 に該接着性組成物層を形成した多層構造の熱収縮性チューブは、熱収縮のための加熱条件下で接着性組成物をホットメルトさせて被着体と熱収縮性チューブとの隙間を埋めることができることに加えて、接着性組成物の被着体に対する接着性に優れるため、金属製被着体を含む各種被着体の防水性や防食性を顕著に向上させることができる。

25 このような層構成を有する熱収縮性チューブの一方の開口端部を熱収縮させ、熔融した接着性組成物により封止した構造とすることにより、熱収縮性キャップを得ることができる。本発明の熱収縮性キャップは、電線、ワイヤーハーネス等の端部の気密封止などに好適に使用することができる。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、フッ素系ポリマー１００重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を２～３０重量部の割合で含有し、かつ電離放射線の照射により該フッ素系ポリマーが該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性されて  
5 いる接着性組成物が提供される。

また、本発明によれば、成形物の所望箇所に前記の接着性組成物からなる接着層が配置された成形物が提供される。特に、本発明によれば、熱収縮性チューブの内面に前記の接着性組成物からなる接着層が配置された構造を有する多層熱収縮性チューブが提供される。

10 本発明によれば、熱収縮性チューブの内面に前記の接着性組成物からなる接着層が配置されており、かつ該熱収縮性チューブの一方の開口端部が熱収縮により収縮して、熔融した接着性組成物により封止された構造を有する熱収縮性キャップが提供される。

さらに、本発明によれば、フッ素系ポリマーを含有する接着性組成物の製造方法であって、下記の工程 i 及び ii :  
15

(i) フッ素系ポリマー１００重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を２～３０重量部の割合で配合して、フッ素系ポリマー組成物を調製する工程 i ; 並びに

20 (ii) 必要に応じて該組成物を所望の形状に成形した後、該組成物に電離性放射線を照射して、該フッ素系ポリマーを該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性する工程 ii ;

を含む接着性組成物の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明によれば、内面に接着層を有する多層熱収縮性チューブの製造方法であって、下記の工程 1～4 :  
25

(1) フッ素系ポリマーと多官能モノマーとを含有する放射線架橋性組成物と、フッ素系ポリマー１００重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を２～３０重量部の割合で含有するフッ素系ポリマー組成物とを共押出して、

放射線架橋性組成物からなる外層と、フッ素系ポリマー組成物からなる内層とを有する２層構成のチューブ状成形物を成形する工程１；

（２）該チューブ状成形物に電離放射線を照射して、外層の放射線架橋性組成物を架橋すると共に、内層のフッ素系ポリマー組成物をグラフト変性する

5 工程２；

（３）チューブ状成形物を加熱下に径方向に膨張させる工程３；並びに

（４）チューブ状成形物を冷却して、径方向に膨張させた形状を固定する工程４；

を含む多層熱収縮性チューブの製造方法が提供される。

10

#### 図面の簡単な説明

図１は、本発明の多層熱収縮性チューブの層構成を示す略図である。

図２は、熱収縮性キャップの製造工程を示す略図である。

図３は、本発明の熱収縮性キャップの構造を示す断面図である。

15 図４は、熱収縮性キャップで被覆電線の端部をキャップする工程を示す略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### １．接着性組成物

20 本発明では、接着性組成物のポリマー基剤として、フッ素樹脂及びフッ素ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ素系ポリマーを使用する。

フッ素樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデン（VdF）の単独重合体であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）；フッ化ビニリデン（VdF）と四フッ化エチレン（TFE）及び／または六フッ化プロピレン（HFP）との

25 二元系あるいは三元系のPVdF系共重合体（例えば、VdF-TFE共重合体、VdF-HFP共重合体、VdF-TFE-HFP三元共重合体）；エチレンとTFEとの共重合体（ETFE）や更に第三成分が加えられた三元系のETFE；エチレンとクロロトリフルオロエチレン（CTFE）との共重合体（ECTFE）や第三成分が加えられた三元系のECTFE；TFE

とHFPとの共重合体であるFEP；TFEとパーフルオロメチルビニルエーテル（PFMVE）等のパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体であるPFA；などの熱可塑性フッ素樹脂が挙げられる。

フッ素ゴムとしては、例えば、フッ化ビニリデン（VdF）と、六フッ化  
5 プロピレン（HFP）、四フッ化エチレン（TFE）、ペンタフルオロプロピ  
レン（PFP）、パーフルオロメチルビニルエーテル（PFMVE）、クロロ  
トリフルオロエチレン（CTFE）の何れかと共重合したフッ化ビニリデン  
系フッ素ゴム（FKM）（例えば、VdF-HFP系フッ素ゴム、VdF-H  
F-P-TFE系フッ素ゴム、VdF-PFP系フッ素ゴム、VdF-PFP  
10 -TFE系フッ素ゴム、VdF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム、VdF  
-CTFE系フッ素ゴム）；TFEとプロピレン（P）からなるテトラフルオ  
ロエチレン-プロピレン系フッ素ゴム（TFE-P）、TFE-Pに第三成分  
が加えられたTFE-P系フッ素ゴム；等が挙げられる。さらに、フッ素ゴ  
ムがソフトセグメントでフッ素樹脂がハードセグメントである熱可塑性フッ  
15 素ゴムも使用することができる。

フッ素樹脂及びフッ素ゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み  
合わせて使用することができる。フッ素樹脂とフッ素ゴムをブレンドして用  
いることもできる。フッ素樹脂とフッ素ゴムをブレンドする場合、両者の配  
合割合は、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは10：90～9  
20 0：10の重量比の範囲内で変化させることができる。また、フッ素系ポリ  
マーには、耐熱性や接着性を損なわない範囲で、その他の熱可塑性樹脂、ゴ  
ム、熱可塑性エラストマーを必要に応じてブレンドすることができる。

本発明では、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少な  
くとも一種の極性基を含有する不飽和化合物（以下、「極性基含有不飽和化合  
25 物」と略記）を用いて、フッ素系ポリマーをグラフト変性する。

エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、  
グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジルなどの不飽  
和カルボン酸のグリシジルエステル類；ジアリルモノグリシジルイソシアネ  
ート、モノアリルジグリシジルイソシアネートなどのアリルグリシジルイソ

シアネート類；エンドービスクロ〔2，2，1〕ヘプトー5－エン－2，3－ジカルボン酸やエンドーシスービスクロ〔2，2，1〕ヘプトー5－エン－2－メチル－2，3－ジカルボン酸などの不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステル類またはポリグリシジルエステル類；アリルグリシジルエーテル、2－メチルアリルグリシジルエーテル、o－アリルフェノールのグリシジルエーテル、m－アリルフェノールのグリシジルエーテル、p－アリルフェノールのグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル類（アリルグリシジルエーテル類）；2－（o－ビニルフェニル）エチレンオキシド、2－（p－ビニルフェニル）エチレンオキシド、2－（o－アリルフェニル）エチレンオキシド、2－（p－アリルフェニル）エチレンオキシド、2－（o－ビニルフェニル）プロピレンオキシド、2－（p－ビニルフェニル）プロピレンオキシド、p－グリシジルスチレン、3，4－エポキシ－1－ブテン、3，4－エポキシ－3－メチル－1－ブテン、3，4－エポキシ－1－ペンテン、3，4－エポキシ－3－メチル－1－ペンテン、5，6－エポキシ－1－ヘキセン、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、アリル－2，3－エポキシシクロペンチルエーテルなどが挙げられる。

エポキシ基含有不飽和化合物としては、その化学構造中に少なくとも1個のエポキシ基と重合性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物であれば、上記に限定されるものではない。

これらのエポキシ基含有不飽和化合物の中でも、電離放射線の照射により高い反応率でグラフト付加できる点で、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類、アリルグリシジルイソシアネート類、不飽和ポリカルボン酸のモノ－またはポリグリシジルエステル類、及びアリルグリシジルエーテル類が好ましく、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類、及びアリルグリシジルイソシアネート類がより好ましい。これらの中でも、グリシジルメタクリレート及びジアリルモノグリシジルイソシアネートが特に好ましい。エポキシ基含有不飽和化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタク



リル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸などの不飽和ジカルボン酸の酸無水物；無水クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸の酸無水物；などが挙げられる。したがって、本発明で使用するカルボキシル基含有  
5 不飽和化合物には、不飽和カルボン酸の他、酸無水物などの不飽和カルボン酸誘導体も含まれる。酸無水物以外の不飽和カルボン酸誘導体としては、不飽和カルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、エステルなどが挙げられる。

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、その化学構造中に少なくとも1個のカルボキシル基（酸無水物基などを含む）と重合性の炭素－炭素二重結合とを有する化合物であれば、上記に限定されるものではない。  
10

カルボキシル基含有不飽和化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。カルボキシル基含有不飽和化合物の中でも、電離放射線の照射により比較的高い反応率でグラフト付加する点で、酸無水物と炭素－炭素二重結合を有する化合物が好ましく、その中でも無水  
15 マレイン酸が特に好ましい。

所望により、カルボキシル基含有不飽和化合物とエポキシ基含有不飽和化合物とを併用してもよい。

極性基含有不飽和化合物は、フッ素系ポリマー100重量部に対して、2～30重量部、好ましくは2.5～25重量部の割合で用いられる。極性基含有不飽和化合物の配合割合が小さすぎたり、大きすぎたりすると、いずれの場合も金属に対する接着性が低下する。  
20

電離放射線には、電子線、 $\gamma$ 線、X線、 $\alpha$ 線、紫外線などが含まれるが、電離放射線の透過厚み、グラフト化反応速度など工業的利用の観点からは、電子線及び $\gamma$ 線が好ましく、加速電圧を印加して照射する加速電子線が特に  
25 好ましい。

フッ素系ポリマーとエポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれた少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物とを含有するフッ素系ポリマー組成物に電離放射線を照射することにより、該フッ素系ポリマーに該極性基含有不飽和化合物をグラフトさせる。グラフト変性したフッ素系ポリ

マーは、金属などに対する接着性が付与され、しかも加熱により熔融流動性を示すことができる。

電離放射線の照射量は、20～700 kGyの範囲が好ましい。電離放射線の照射量が20 kGy未満では初期の接着性が低下し、700 kGyを越え  
5 えると接着性樹脂組成物の分解が顕著となり、耐熱性が損なわれ、いずれも好ましくない。フッ素系ポリマーに対する極性基含有不飽和化合物の配合割合と電離放射線の照射線量を調整することにより、極性基含有不飽和化合物のグラフト変性の程度を制御することができる。

本発明の接着性組成物には、必要に応じて、無機フィラーなどの充填剤、  
10 酸化防止剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤、架橋剤、架橋助剤、架橋禁止剤、加硫剤、可硫促進剤、スコーチ防止剤、オゾン劣化防止剤、シリコーン、可塑剤、軟化剤、発泡剤、防腐剤などを配合することができる。

接着性組成物の熱安定性を向上させる観点から、酸化防止剤を配合することが好ましい。酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ  
15 オネート〕、テトラキス-〔メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタン、1, 1, 3-トリス- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、4,  
20 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレートを挙げるることができる。

酸化防止剤は、フッ素系ポリマー100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.2～3重量部、より好ましくは0.3～2重量部の  
25 割合で用いられる。

電離放射線は、フッ素系ポリマーとエポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物とを含有するフッ素系ポリマー組成物に照射する。フッ素系ポリマー組成物は、必要に応じて、予めシートもしくはフィルム、コーティング層（塗膜）、その他の

- 形状に形成しておいてから照射してもよい。例えば、フッ素系ポリマー組成物から形成したフィルムに電離放射線を照射すると、接着性を有するドライフィルムを得ることができる。このようなドライフィルムは、例えば、金属製被着体と他の物品との間に介在させて、加熱加圧することにより、接着性
- 5 フィルムとして作用させることができる。

熱収縮性チューブの内面にフッ素系ポリマー組成物層を配置して、電離放射線を照射すると、接着性と熔融流動性（ホットメルト性）とを有する接着性組成物層を有する多層熱収縮性チューブが得られる。

- 本発明のフッ素系ポリマーを含有する接着性組成物の製造方法は、下記の
- 10 工程 i 及び ii :

- (i) フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を 2 ~ 30 重量部の割合で配合して、フッ素系ポリマー組成物を調製する工程 i ; 並びに
- 15 (ii) 必要に応じて該組成物を所望の形状に成形した後、該組成物に電離性放射線を照射して該フッ素系ポリマーを該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性する工程 ii ;

を含んでいる。電離放射線の照射量は、前記の範囲が好ましい。

- 本発明の接着性組成物は、実施例 1 に記載の T 字剥離試験（引張速度 50
- 20 mm/分）による「金属板との初期接着力試験」において、ステンレス板、銅板、鉄板、及びアルミニウム板のいずれに対する初期接着力も 1.0 kg/cm 以上で、かつ 150℃ のギアオープン中 3000 時間の条件で促進劣化させた後の各金属板に対する接着強度も 1.0 kg/cm 以上であり、連続使用温度 150℃ 以上を有している。

25

## 2. 成形物

本発明の成形物は、成形物の所望箇所に前記接着性組成物からなる接着層が配置されたものである。成形物の形状や材質は、特に制限されないが、合成樹脂成形物であることが好ましく、フッ素系ポリマーからなる成形物であ

ることがより好ましい。

前記接着層が配置された成形物の具体例として、熱収縮性チューブの内面に前記接着性組成物からなる接着層が配置された構造を有する多層熱収縮性チューブを挙げることができる。熱収縮性チューブとしては、特に限定されないが、フッ素系ポリマーと多官能モノマーとを含有する放射線架橋性組成物を用いてチューブ状に成形し、電離放射線により照射架橋したものが好ましい。

前記接着層が配置された成形物の他の具体例として、熱収縮性チューブの内面に前記接着性組成物からなる接着層が配置されており、かつ該熱収縮性チューブの一方の開口端部が熱収縮により収縮し、かつ溶融した接着性組成物により該開口端部が封止された構造を有する熱収縮性キャップが挙げられる。

本発明の内面に接着層を有する多層熱収縮性チューブの製造方法は、下記の工程1～4：

15 (1) フッ素系ポリマーと多官能モノマーとを含有する放射線架橋性組成物と、フッ素系ポリマー100重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を2～30重量部の割合で含有するフッ素系ポリマー組成物とを共押出して、放射線架橋性組成物からなる外層と、フッ素系ポリマー組成物からなる内層  
20 とを有する2層構成のチューブ状成形物を成形する工程1；

(2) 該チューブ状成形物に電離放射線を照射して、外層の放射線架橋性組成物を架橋すると共に、内層のフッ素系ポリマー組成物をグラフト変性する工程2；

(3) チューブ状成形物を加熱下に径方向に膨張させる工程3；並びに

25 (4) チューブ状成形物を冷却して、径方向に膨張させた形状を固定する工程4；

を含んでいる。

熱収縮性チューブ本体（外層）を構成するフッ素系ポリマーとしては、接着性組成物を構成するのに用いたのと同様のフッ素系ポリマーを使用するこ

とができるが、それらの中でもフッ化ビニリデン単位を含有するフッ素樹脂またはフッ素ゴムが好ましい。

このようなフッ素樹脂またはフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン (VdF) の単独重合体であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) ; フッ化ビニリ  
5 デン (VdF) と四フッ化エチレン (TFE) 及び/または六フッ化プロピレン (HFP) との二元系あるいは三元系の PVdF 系共重合体 (例えば、VdF-TFE 共重合体、VdF-HFP 共重合体、VdF-TFE-HFP 三元共重合体) などを挙げることができる。PVdF 共重合体中のフッ化  
10 ビニリデン単位は、好ましくは 60 重量%以上、より好ましくは 65 重量%以上、特に好ましくは 70 重量%以上である。

多官能モノマーとは、重合性の炭素-炭素二重結合を 2 個以上含有する化合物である。多官能モノマーの具体例としては、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのアリル系化合物 ;  
エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタク  
15 リレート、トリメチロールエタンメタクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなどのメタクリレート系化合物 ; ジビニルベンゼンなどのビニル系化合物 ; などが挙げられる。

20 これらの多官能モノマーの中でも、架橋性、耐熱性、フッ素系ポリマーに対する分散性などの観点から、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

多官能モノマーは、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせで使用することができる。多官能モノマーは、フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、好ましくは 0.1~20 重量部、より好ましくは 0.3~10 重量  
25 部、特に好ましくは 0.5~5 重量部の割合で用いられる。

多層熱収縮性チューブを製造する好ましい方法としては、先ず、フッ素系ポリマーと多官能モノマーとを含有する放射線架橋性組成物 (A) と、フッ素系ポリマーと極性基含有不飽和化合物を含有するフッ素系ポリマー組成物

(B) とを共押出して、放射線架橋性組成物 (A) からなる外層とフッ素系ポリマー組成物 (B) からなる内層の 2 層構成のチューブ状成形物を成形する。

次いで、2 層構成のチューブ状成形物に電離放射線を照射して、外層の放射線架橋性組成物 (A) を架橋すると共に、内層のフッ素系ポリマー組成物 (B) をグラフト変性する。照射に際し、内層のフッ素系ポリマー組成物 (B) に対する電離放射線の照射量が 20 ~ 700 kGy の範囲となるように、照射条件を制御することが好ましい。そのため、外層の放射線架橋性組成物 (A) を架橋するには、電離放射線の照射量を 20 ~ 700 kGy の範囲内とすることが好ましい。

次に、照射後のチューブ状成形物を加熱下に径方向に膨張させ、その状態で冷却固定する。照射後のチューブ状成形物を膨張させるには、一般に、好ましくは 100 ~ 250℃、より好ましくは 130 ~ 200℃、特に好ましくは 140 ~ 180℃の雰囲気下で、原径の通常 1.1 ~ 5 倍、好ましくは 1.2 ~ 4 倍、より好ましくは 1.3 ~ 3 倍になるように膨張させる。膨張させる方法としては、チューブ状成形物の内腔に圧縮空気を吹き込む方法が好ましい。膨張後の冷却固化は、例えば、チューブ状成形物を常温 (25℃) またはそれ以下の温度に調整した水中に浸漬する方法などがある。

本発明の多層熱収縮性チューブは、外層に架橋し膨張したフッ素系ポリマー組成物層を有するため、加熱すると元の径にまで収縮する。本発明の多層熱収縮性チューブにより被着体を被覆し、加熱収縮させると、該チューブが被着体の表面に密着した被覆物を得ることができる。加熱条件は、好ましくは 100 ~ 250℃、より好ましくは 130 ~ 200℃、特に好ましくは 140 ~ 180℃である。この加熱条件下で、内層の接着性組成物層が熔融流動し、かつ被着体に接着する。したがって、本発明の多層熱収縮性チューブは、該チューブと被着体との間の隙間を完全に埋めることができ、その上、被着体に対する接着性に優れているため、空気や薬品、水、湿気などの侵入を防ぐことができる。

外層を構成するフッ素系ポリマーを含有する放射線架橋性組成物は、照射

架橋されているため、通常の熱収縮時の加熱条件下では熔融したり分解したりすることがない。熱収縮時の加熱温度で外層が熔融しないようにするには、融点が好ましくは $110^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $110\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ のフッ素系ポリマーを使用することが望ましい。

- 5 他方、内層の接着性組成物は、電離放射線の照射によりグラフト変性されているものの、架橋されていないため、熔融流動性を有している。内層に配置する接着性組成物が、外層が熱収縮性を発揮する加熱条件下で熔融流動性を示すために、接着性組成物を構成するフッ素系ポリマーとしては、耐熱性と熔融流動性のバランスの観点から、その融点が好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ 以上 $140^{\circ}\text{C}$ 未満、より好ましくは $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ のフッ素樹脂を用いるか、あるいはムーニー粘度 ( $\text{ML}_{1+10}$ 、 $121^{\circ}\text{C}$ ) が通常 $5\sim 70$ 、好ましくは $10\sim 50$ 程度のフッ素ゴムを用いることが好ましい。フッ素樹脂とフッ素ゴムとをブレンドして用いることにより、接着性組成物層の耐熱性と熔融流動性を調整することもできる。

- 15 図1は、本発明の多層熱収縮性チューブの層構成を示す略図である。本発明の多層熱収縮性チューブは、熱収縮性チューブ本体となる外層1と、その内面に配置された接着性組成物層2とから構成されている。

- 熱収縮性キャップは、上記と同様の層構成を有する多層の熱収縮性チューブであって、一方の開口端部が熱収縮されて、熔融した接着性組成物により  
20 封止された構造を有するものである。

- 図2及び3は、熱収縮性キャップの製造工程とその構造を示す略図である。図2に示すように、本発明の熱収縮性キャップは、熱収縮性チューブ本体となる外層21と、その内面に配置された接着性組成物層22とから構成され、所望の長さを有する多層の熱収縮性チューブから形成されたものである。この熱収縮性チューブの一方の開口部からロッド23を途中まで挿入するか、  
25 熱収縮性チューブにより該ロッドを被覆する。ロッドとしては、ポリテトラフルオロエチレン製ロッドのような非粘着性の素材からなるものが好ましい。

図2に示す状態で、熱収縮性チューブを加熱すると、ロッドが存在しない当該開口端部で熱収縮し、そして、内層材料の接着性組成物が熔融して、該

開口端部が封止される。その後、ロッドを引き抜くと、図3に示すように、一方の開口端部で、熱収縮性チューブ21が熱収縮し、接着性組成物が溶融して充填された部分26が生じる。この熱収縮性キャップ27は、他方の開口部につながる部分24と、熱収縮して接着性組成物により充填された封止部25とを有するものである。

図4は、この熱収縮性キャップの使用態様の一例を示す説明図である。3本の電線29を含む被覆電線28の端部において、露出した導体30を金属製圧着スリーブ31で圧着固定し、その上に、熱収縮性キャップ27を挿入する。熱収縮性キャップ27は、一方の端部が封止されているため、他方の開口部から被覆電線28の端部に挿入するだけでよい。次に、加熱して、熱収縮性キャップを熱収縮させると、該キャップが被覆電線の端部に密着する。

### 実施例

以下に実施例、比較例及び参考例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。本発明で採用する物性及び特性の測定法は、実施例1に記載したとおりである。

#### 実施例1

##### 1. 接着性組成物の評価用試料の作製

三元系ポリフッ化ビニリデン共重合体〔三菱化学製、商品名「カイナー9300」；融点＝100℃、メルトフローレート（MFR）＝120g/分（温度190℃、荷重2.16kgで測定）〕100重量部に対して、エポキシ基含有不飽和化合物としてグリシジルメタクリレート3重量部、及び酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.5重量部を180℃に設定した二軸混合機で熔融混練した。得られた混練物を、ペレタイザーを用いてペレットにした。このペレットを熱プレス装置にて厚み1mmのシートに成形した。この熱プレスシートに加速電圧2MeVの電子線を60kGy照射し、評価用試料を作製した。



## 2. 金属板との初期接着力試験

前記の評価用試料から幅20mm×長さ100mmの短冊を打ち抜いた。この短冊形試料と同一形状の各種金属板（ステンレス板、銅板、鉄板、及びアルミニウム板）とを、熱プレス装置を用いて、温度160℃、圧力2MPa、加圧時間2分間の条件にて加熱加圧して貼り合わせた。この貼り合わせた試料について、T字剥離試験（引張速度50mm/分）により剥離強度を測定し（ $n=3$ ）、その平均値を各種金属板との初期接着力として評価した。一般に、ワイヤーハーネスの接続部等に使用されている内層にホットメルト接着剤層を配した構造の熱収縮性チューブの場合、接続部の防水性を維持するには、1.0kg/cm以上の接着力が必要であることがわかっており、上記評価においても接着剤と金属との間の接着力が1.0kg/cm以上であることを合否の判断基準として用いた。

## 3. 耐熱性の評価

前記各金属板との貼り合わせ試料を150℃のギアオープン中3000時間の条件で促進劣化させた。促進劣化後の試料について、前記と同様にして剥離強度（接着強度）を測定した。

耐熱性の評価は、ISO規格の長期耐熱性を勘案したものであり、150℃で3000時間の劣化促進後、試料の接着強度が1.0kg/cm以上であれば、連続使用温度が150℃以上であると評価することができる。

## 4. 多層熱収縮性チューブの作製

二元系ポリフッ化ビニリデン系共重合体〔三菱化学製、商品名「カイナー2800」；融点=148℃、MFR=0.2g/10分（温度230℃、荷重2.16kgで測定）〕100重量部に対して、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部を配合した放射線架橋性組成物を、外層用溶融押出機（40mmφ；ハステロイ加工のフルフライトタイプ）に、また、前記1で調製した三元共重合体とグリシジルメタクリレートと酸化防止剤とを含有する組成物のペレットを内層用溶融押出機（30mmφ；ハステロイ加工のフルフライトタイプ）にそれぞれ投入し、二層押出用クロスヘッドから押出温度180℃で溶融押出して、内径2.5mmφ、外径6.5mmφ、内

層肉厚 1 mm の 2 層構造のチューブを成形した。このチューブに、加速電圧 2 MeV の電子線を照射量 60 kGy で照射して、外層を架橋するとともに、内層をグラフト変性した。

架橋したチューブを 170℃ に設定した恒温槽内に 3 分間放置して予熱し、

- 5 次いで、チューブ内腔に圧縮空気を送り込む方法により、内径が 7.0 mm  $\phi$  になるまで膨張させた。その後、直ちにチューブを恒温槽から取り出し、水冷固化して形状を固定した。このようにして得られた多層熱収縮性チューブを 60 mm の長さに切断した。

#### 5. 防水性の評価

- 10 外径 1.25 mm  $\phi$  (導体=12/0.18、厚み=0.25 mm) の住友電工 (株) 製フッ素電線 (ARX-3KAI) 7 本と、外径 1.48 mm  $\phi$  (導体=11/0.16、厚み=0.43 mm) の住友電工 (株) 製フッ素電線 (ARX-3KAI) 4 本をジョイントし、そのジョイント部分に上記の長さ 60 mm の多層熱収縮性チューブを被せた。住友電工 (株) 製バツ
- 15 チ式収縮加工機を用いて、温度 520℃、加熱時間 20 秒間で多層熱収縮性チューブを収縮させて、ジョイントサンプルを得た。

- このジョイント部分に被せた多層熱収縮性チューブを水面下 30 mm に入れ (水上が 7 本撚り銅線、水中が 4 本撚り鉄線)、上部から 49 kPa の加圧空気を 30 秒間送り込み、空気漏れの有無を調べた。空気漏れがない場合は、
- 20 高度の防水性能を有すると判断し「合格」とし、空気漏れがある場合は、防水性不十分と判断し、「不合格」とした (初期防水性評価)。

また、ジョイント部を温度 150℃ (乾熱雰囲気) で 3000 時間の条件で劣化させた後に、同様にして防水性を評価した (劣化後防水性評価)。

#### 6. 評価結果

- 25 前記の評価結果、前記の接着性組成物は、1.0 kg/cm 以上の初期接着力を有し、該接着性組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた初期の防水性評価でも全て合格となることがわかった。また、150℃ で 3000 時間劣化後の接着力も 1.0 kg/cm 以上と優れた耐熱性を示し、かつ劣化後の防水性評価も合格することがわかった。結果を表 1 に示す。

## 実施例 2 ～ 12

- 接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーの種類、極性基含有不飽和化合物の種類と配合割合、加速電子線の照射量を、表 1 に示すように変更したこと
- 5 以外は、実施例 1 と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表 1 には示していないが、各接着性組成物には、フッ素系ポリマー 100 重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 0.5 重量部を配合した。
- 10 評価の結果、実施例 2 ～ 12 の接着性組成物は、いずれも 1.0 kg/cm 以上の初期接着力を有し、該接着性組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた初期の防水性評価でも全て合格となることがわかった。また、150℃で3000時間劣化後の接着力も 1.0 kg/cm 以上と優れた耐熱性を示し、かつ劣化後の防水性評価も合格することがわかった。結果を表
- 15 1 に示す。



## (脚注)

- (\*1) PVdF-1 : 三元系ポリフッ化ビニリデン共重合体 [三菱化学製、商品名「カイナー9300」; 融点=100℃、MFR=120 g/分 (190℃、2.16 kgで測定)]、
- 5 (\*2) PVdF-2 : 二元系ポリフッ化ビニリデン共重合体 [三菱化学製、商品名「カイナー7200」; 融点=120℃、MFR=2 g/分 (230℃、2.16 kgで測定)]、
- (\*3) FKM-1 : 二元系フッ素ゴム [デュポン製、商品名「バイトンE-430」; フッ素含量=66%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 20]、
- 10 (\*4) FKM-2 : 三元系フッ素ゴム [デュポン製、商品名「バイトンB-50」; フッ素含量=68%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 30]。

## 実施例13~24

- 表2に示すように、接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーとしてフッ素樹脂とフッ素ゴムとのブレンド物を用い、さらに、極性基含有不飽和化合物の種類と配合割合、加速電子線の照射量を表2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表2には示していないが、各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペン
- 15 タエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] 0.5重量部を配合した。
- 20

- 評価の結果、実施例13~24の接着性組成物は、全て1.0 kg/cm以上の初期接着力を有し、該接着性組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた初期の防水性評価でも、全て合格となることがわかった。また、
- 25 150℃で3000時間劣化後の接着力も1.0 kg/cm以上と優れた耐熱性を示し、かつ劣化後の防水性評価も合格することがわかった。結果を表2に示す。

表 2

[illegible]

(脚注)

(\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」[融点=100℃、MFR=120g/分(190℃、2.16kgで測定)]、

5 (\*2) PVdF-2 : 三菱化学製、商品名「カイナー7200」[融点=120℃、MFR=2g/分(230℃、2.16kgで測定)]、

(\*3) FKM-1 : デュポン製、商品名「バイトンE-430」[フッ素含量=66%、ムーニー粘度(ML<sub>1+10</sub>、121℃)=20]、

(\*4) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」[フッ素含量=68%、ムーニー粘度(ML<sub>1+10</sub>、121℃)=30]。

10

#### 比較例1～12

接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーの種類、極性基含有不飽和化合物の種類と配合割合を表3に示すように変更し、かつ加速電子線を照射しなかったこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表3には示していないが、  
15 各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.5重量部を配合した。

その結果、比較例1～12の組成物は、初期の接着力が全て1.0kg/cm未満であり、接着剤としての機能は不十分であった。そのため、150℃で3000時間劣化後の接着力の評価は行わなかった。  
20

また、比較例1～12の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブによる初期の防水性評価でも、全て不合格となることがわかった。これらの多層熱収縮性チューブは、150℃で3000時間劣化後の防水性評価でも、全て  
25 不合格となることがわかった。結果を表3に示す。

表 3

[illegible]



(脚注)

- (\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」[融点=100℃、MFR=120 g/分 (190℃、2.16 kgで測定)]、  
(\*2) PVdF-2 : 三菱化学製、商品名「カイナー7200」[融点=120℃、MFR=2 g/分 (230℃、2.16 kgで測定)]、  
5 (\*3) FKM-1 : デュポン製、商品名「バイトンE-430」[フッ素含量=66%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 20]、  
(\*4) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」[フッ素含量=68%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 30]。

10

#### 比較例13～16及び参考例1

接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーの種類、加速電子線の照射量を表4に示すように変更し、かつ極性基含有不飽和化合物を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表4には示していないが、比較例13～16の各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.5重量部を配合した。

20 参考のために、フッ素系ポリマーを用いた接着性組成物に代えて、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を主成分とするホットメルト接着剤を使用し、電子線の照射量を200 kGyとしたこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。結果を表4に示す。

25 その結果、比較例13～16の組成物は、初期接着力がいずれも1.0 kg/cm未満であり、接着剤としての機能は不十分であった。そのため、これらの組成物について、150℃で3000時間劣化後の接着力の評価は行わなかった。

また、比較例13～16の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用

いた防水性試験では、初期の防水性評価が全て不合格となることがわかった。これらの多層熱収縮性チューブは、150℃で3000時間劣化後の防水性評価でも、全て不合格となることがわかった。

- 一方、参考例1は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を主成分とするホットメ
- 5 ルト接着剤であるが、金属との初期の接着力は1.0 kg/cm以上と優れており、該ホットメルト接着剤を内層に持つ熱収縮チューブによる防水性評価も合格となることがわかった。しかし、150℃で3000時間、ギアオープン中でエージングすると、ホットメルト接着剤の劣化が激しく、ほとんど接着性を示さないようになり、その接着力は0 kg/cmと評価された。
- 10 また、この熱収縮チューブは、劣化後の防水性評価が不合格となることがわかった。

表 4

	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5	比較例 1 6	参考例 1
PVdF-1 (*1)	100	-	-	-	ダイマー酸系ポリリミド樹脂を主成分としたホットメルト接着剤
PVdF-2 (*2)	-	100	-	-	-
FKM-1 (*3)	-	-	100	-	-
FKM-2 (*4)	-	-	-	100	-
ク*リジ*ホタケリレート	-	-	-	-	-
ジ*アリル*ホタケリレート	-	-	-	-	-
無水マレイン酸	-	-	-	-	-
電子線照射線量	700	200	400	20	200
初期接着力	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4
kg/cm	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3
鉄	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7
アルミニウム	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5
熱収縮性チューブによる初期防水性評価	不合格	不合格	不合格	不合格	合格
150℃×3000時間後	-	-	-	-	0.0
接着力	-	-	-	-	0.0
kg/cm	-	-	-	-	0.0
アルミニウム	-	-	-	-	0.0
劣化後防水性評価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

(脚注)

(\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」[融点=100℃、MFR=120g/分(190℃、2.16kgで測定)]、

5 (\*2) PVdF-2 : 三菱化学製、商品名「カイナー7200」[融点=120℃、MFR=2g/分(230℃、2.16kgで測定)]、

(\*3) FKM-1 : デュポン製、商品名「バイトンE-430」[フッ素含量=66%、ムーニー粘度(M<sub>L1+10</sub>、121℃)=20]、

(\*4) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」[フッ素含量=6

8%、ムーニー粘度 ( $ML_{1+10}$ ,  $121^{\circ}\text{C}$ ) = 30]。

#### 比較例 17～32

表 5 に示すように、接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーとしてフッ素  
5 樹脂とフッ素ゴムとのブレンド物を用い、さらに、極性基含有不飽和化合物  
の種類と配合割合、加速電子線の照射量を表 5 に示すように変更したこと以  
外は、実施例 1 と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チ  
ューブを作製し、同様にして評価した。表 5 には示していないが、各接着性  
組成物には、フッ素系ポリマー 100 重量部に対し、酸化防止剤としてペン  
10 タエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド  
ロキシフェニル) プロピオネート] 0.5 重量部を配合した。

その結果、極性基含有不飽和化合物を用いても、電子線を照射しなかった  
場合 (比較例 17～28) や、電子線を照射しても、極性基含有不飽和化合物  
を用いなかった場合 (比較例 29～32) には、いずれも初期の接着力が  
15 1.0 kg/cm 未満であり、接着剤として十分な機能を果たすことができ  
ないことがわかった。そのため、これらの組成物について、 $150^{\circ}\text{C}$  で 30  
00 時間劣化後の接着力の評価は行わなかった。

また、比較例 17～32 の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用  
いた防水性試験の結果、初期の防水性評価が全て不合格となることがわかっ  
20 た。これらの多層熱収縮性チューブは、 $150^{\circ}\text{C}$  で 3000 時間劣化後の防  
水性評価でも、全て不合格となることがわかった。結果を表 5 に示す。

表 5

[illegible]

(脚注)

(\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」[融点=100℃、MFR=120g/分(190℃、2.16kgで測定)]、

5 (\*2) PVdF-2 : 三菱化学製、商品名「カイナー7200」[融点=120℃、MFR=2g/分(230℃、2.16kgで測定)]、

(\*3) FKM-1 : デュポン製、商品名「バイトンE-430」[フッ素含量=66%、ムーニー粘度(M<sub>L1+10</sub>, 121℃)=20]、

(\*4) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」[フッ素含量=68%、ムーニー粘度(M<sub>L1+10</sub>, 121℃)=30]。

10

#### 比較例33～44

接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーの種類、加速電子線の照射量を表6に示すように変更し、かつ極性基含有不飽和化合物の配合割合を2重量部未満(比較例33～38)または30重量部超過(比較例39～44)としたこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表6には示していないが、  
15 各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.5重量部を配合した。

20 その結果、比較例33～44の接着性組成物は、初期接着力が全て1.0kg/cm未満となり、接着剤として十分な機能を果たさないものであった。そのため、これらの組成物について、150℃で3000時間劣化後の接着力の評価は行わなかった。

また、比較例33～44の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた防水性試験の結果、初期の防水性評価が全て不合格となることがわかった。  
25 これらの多層熱収縮性チューブは、150℃で3000時間劣化後の防水性評価でも、全て不合格となることがわかった。結果を表6に示す。

表 6

[illegible]

(脚注)

- (\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」〔融点=100℃、MFR=120 g/分 (190℃、2.16 kgで測定)〕、  
(\*2) FKM-1 : デュポン製、商品名「バイトンE-430」〔フッ素含量=66%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 20〕。

#### 比較例45～56

接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーブレンドの組み合わせ、加速電子線の照射量を表7に示すように変更し、かつ極性基含有不飽和化合物の配合割合を2重量部未満（比較例45～50）または30重量部超過（比較例51～56）としたこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表7には示していないが、各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-  
10    t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.5重量部を配合した。

その結果、比較例45～56の接着性組成物は、初期接着力が全て1.0 kg/cm未満となり、接着剤として十分な機能を果たさないものであった。そのため、これらの組成物について、150℃で3000時間劣化後の接着  
20    力の評価は行わなかった。

また、比較例45～56の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた防水性試験の結果、初期の防水性評価が全て不合格となることがわかった。これらの多層熱収縮性チューブは、150℃で3000時間劣化後の防水性評価でも、全て不合格となることがわかった。結果を表7に示す。



表 7

[illegible]

(\*1) PVdF-2 : 三菱化学製、商品名「カイナー7200」〔融点=120℃、MFR=2 g/分 (230℃、2.16 kgで測定)〕、

(\*2) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」〔フッ素含量=68%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 30〕。

5

#### 比較例57～68

接着性組成物に用いるフッ素系ポリマーの種類と組み合わせ、極性基含有不飽和化合物の種類と配合割合、加速電子線の照射量を表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして接着性組成物の評価用試料及び多層熱収縮性チューブを作製し、同様にして評価した。表8には示していないが、各接着性組成物には、フッ素系ポリマー100重量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕0.5重量部を配合した。

その結果、電子線の照射線量が小さい比較例57～62の接着性組成物は、初期接着力が全て1.0 kg/cm未満となり、接着剤として十分な機能を果たさないものであった。そのため、これらの組成物について、150℃で3000時間劣化後の接着力の評価は行わなかった。

また、比較例57～62の組成物を内層に持つ多層熱収縮性チューブを用いた防水性試験の結果、初期の防水性評価が全て不合格となることがわかった。これらの多層熱収縮性チューブは、150℃で3000時間劣化後の防水性評価でも、全て不合格となることがわかった。

他方、電子線の照射線量が多い比較例63～68の接着性組成物は、初期接着力が良好であり、これらの接着性組成物を内層に配置した多層熱収縮性チューブの初期防水性も良好なものもある。しかし、これらの接着性組成物は、150℃で3000時間劣化後の接着力が著しく低下し、多層熱収縮性チューブの防水性も不合格となる。結果を表8に示す。

25

8 表

	比較例 57	比較例 58	比較例 59	比較例 60	比較例 61	比較例 62	比較例 63	比較例 64	比較例 65	比較例 66	比較例 67	比較例 68
PVdF-1(*1)	100	70	40	-	30	80	100	-	60	50	80	30
EKM-2(*2)	-	30	60	100	70	20	-	100	40	50	20	70
グリスジメタクリレート	20	15	-	-	-	-	5	15	-	-	-	-
ジブリアミノグリシン・マイソシアネート	-	-	3	30	-	-	-	-	30	20	-	-
無水マレイン酸	-	-	-	-	10	15	-	-	-	-	10	20
電子線照射剂量 kGy	15	10	18	17	10	5	900	850	730	750	800	730
初期接着力 kg/cm	0.6	0.5	0.9	0.8	0.6	0.7	0.9	1.0	1.5	1.4	1.1	1.7
銅	0.3	0.4	0.8	0.9	0.7	0.7	0.6	0.8	1.4	1.6	1.0	1.6
鉄	0.5	0.4	0.9	0.6	0.7	0.5	0.5	0.9	1.6	1.3	1.0	1.6
アルミニウム	0.5	0.4	0.6	0.8	0.4	0.8	0.7	0.8	1.5	1.5	1.2	1.3
熱収縮性チューブによる初期防水性評価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
劣化後防水性評価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
150℃×3000時間後	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.6	0.4	0.3	0.6
接着力 kg/cm	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.2	0.4
銅	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.4	0.2	0.4
鉄	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.5	0.3	0.4
アルミニウム	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.5	0.3	0.4

(脚注)

(\*1) PVdF-1 : 三菱化学製、商品名「カイナー9300」〔融点=100℃、MFR=120g/分(190℃、2.16kgで測定)〕、

(\*) FKM-2 : デュポン製、商品名「バイトンB-50」〔フッ素含量=6  
5 8%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>、121℃) = 30〕。

### 実施例 25

熱可塑性フッ素樹脂〔住友スリーエム製、商品名「ダイネオン (Dyneon) THV220G」; 融点=110~130℃、MFR=20g/10  
10 分(温度250℃、荷重5kgで測定)〕100重量部に対して、トリメチロ  
ールプロパントリメタクリレート1重量部を配合した放射線架橋性組成物を  
外層用溶融押出機(40mmφ; ハステロイ加工のフルフライトタイプ)に  
投入した。他方、実施例1で調製した三元系ポリフッ化ビニリデン共重合体  
とグリシジルメタクリレートと酸化防止剤とを含有する組成物のペレットを  
15 内層用溶融押出機(30mmφ; ハステロイ加工のフルフライトタイプ)に  
投入した。これら2つの溶融押出機から各組成物を、二層押出用クロスヘッ  
ドを通して押出温度230℃で溶融押出し、内径2.5mmφ、外径6.5  
mmφ、内層肉厚1.0mmの2層構造のチューブを成形した。このチュー  
ブに加速電圧2MeVの電子線を照射量60kGy照射して、外層を架橋す  
20 るとともに、内層をグラフト変性した。

このチューブを、150℃に設定した高温槽内に3分間投入して予熱し、  
次いで、チューブ内部に圧縮空気を送り込む方法により、内径が6.5mm  
φになるまで膨張させた。その後、直ちに高温槽からチューブを取り出し、  
水冷固化して形状を固定し、多層熱収縮性チューブを得た(図1)。

25 この熱収縮性チューブを30mm長に切断し、図2に示すように、外径6.  
0mmの四フッ化樹脂製の円柱状ロッドに該チューブの20mm長が被さる  
ように被覆した。この被覆チューブを150℃の高温槽に3分間投入して熱  
収縮させ、図3に示すように、熱収縮部の内層材料(接着性組成物)が融着  
して閉じた形状の熱収縮性キャップを作製した。

### <防水性の評価>

外径1.48mmφ(導体=1.1/0.16、絶縁厚み=0.43mm)の住友電工(株)製フッ素樹脂電線(ARX-3KAI)の端末5mm長の被覆を除去し、金属製圧着スリーブ(外径4.0mmφ)を用いて、3本の電線  
5 の導体を圧着固定した。図4に示すように、このフッ素樹脂電線の端部に、上記で作製した熱収縮性キャップを被覆し、150℃の高温槽内で3分間放置して熱収縮させてジョイントサンプルを得た。

このジョイントサンプルを5%濃度の塩化ナトリウム水溶液を入れた水槽に投入して、室温で1時間放置した後、電線の導体と水槽内に設置した対向  
10 電極の間にDC500Vを印加して、絶縁抵抗を測定した。その結果、絶縁抵抗は、100MΩ以上であり、十分な気密性が確保できていることが確認された。また、このジョイントサンプルを150℃で3000時間の条件による劣化試験を行い、同様の方法で絶縁抵抗を測定したところ、100MΩ以上を保持しており、劣化後も防水性に優れていることが分かった。

15

### 産業上の利用可能性

本発明の接着性組成物は、ホットメルト可能で、金属製被着体を含む各種被着体に対する接着性及び耐熱性に優れている。本発明の接着性組成物、多層熱収縮性チューブ、熱収縮性キャップは、連続使用温度が150℃以上の  
20 高度の耐熱性が要求される電線、ワイヤーハーネス(組み電線)、配管等の保護、接続部や端部の気密封止などに好適に適用することができる。

本発明の接着性組成物、多層熱収縮性チューブ、熱収縮性キャップなどの接着性組成物層を有する成形物は、自動車や航空機、宇宙産業などに使用される耐熱性が要求される部品の保護や接続、防水性を付与するために好適で  
25 ある。

## 請求の範囲

1. フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を 2～30 重量部の割合で含有し、かつ電離放射線の照射により該フッ素系ポリマーが該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性されている接着性組成物。  
5
2. フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、酸化防止剤を 0.1～5 重量部の割合で更に含有する請求項 1 記載の接着性組成物。  
10
3. フッ素系ポリマーが、フッ素樹脂及びフッ素ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリマーである請求項 1 記載の接着性組成物。
- 15 4. フッ素樹脂が 80℃以上 140℃未満の融点を有するフッ素樹脂であり、フッ素ゴムが 5～70 のムーニー粘度 ( $ML_{1+10}$ 、121℃) を有するフッ素ゴムである請求項 3 記載の接着性組成物。
- 20 5. フッ素樹脂が、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ化ビニリデン (VdF) と四フッ化エチレン (TFE) との二元共重合体 (VdF-TFE 共重合体)、フッ化ビニリデン (VdF) と六フッ化プロピレン (HFP) との二元共重合体 (VdF-HFP 共重合体)、フッ化ビニリデン (VdF) と四フッ化エチレン (TFE) と六フッ化プロピレン (HFP) との三元共重合体 (VdF-TFE-HFP 三元共重合体)、エチレンと四フッ化エチレン (TFE) との共重合体 (ETFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレン (CTFE) との共重合体 (ECTFE)、四フッ化エチレン (TFE) と六フッ化プロピレン (HFP) との共重合体 (FEP)、及び四フッ化エチレン (TFE) とパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体 (PFA) からなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ素樹脂である請求項 3 記載  
25

の接着性組成物。

6. フッ素ゴムが、フッ化ビニリデン (VdF) と六フッ化プロピレン (HFP) との共重合ゴム (VdF-HFP系フッ素ゴム)、フッ化ビニリ  
5 デン (VdF) と六フッ化プロピレン (HFP) と四フッ化エチレン (TFE) との共重合ゴム (VdF-HFP-TFE系フッ素ゴム)、フッ化ビニリ  
デン (VdF) とペンタフルオロプロピレン (PFPP) との共重合ゴム (V  
dF-PFPP系フッ素ゴム)、フッ化ビニリデン (VdF) とペンタフルオロ  
プロピレン (PFPP) と四フッ化エチレン (TFE) との共重合ゴム (Vd  
10 F-PFPP-TFE系フッ素ゴム)、フッ化ビニリデン (VdF) とパーフル  
オロメチルビニルエーテル (PFMVE) と四フッ化エチレン (TFE) と  
の共重合ゴム (VdF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、フッ化ビニリデ  
ン (VdF) とクロロトリフルオロエチレン (CTFE) との共重合ゴム  
(VdF-CTFE系フッ素ゴム)、四フッ化エチレン (TFE) とポリプロ  
15 ピレン (P) との共重合ゴム (TFE-P系フッ素ゴム)、及び熱可塑性フッ  
素ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ素ゴムである請求項3  
記載の接着性組成物。

7. エポキシ基を含有する不飽和化合物が、その化学構造中に少なくとも1  
20 個のエポキシ基と重合性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である請求  
項1記載の接着性組成物。

8. エポキシ基を有する不飽和化合物が、不飽和カルボン酸のグリシジル  
エステル類、アリルグリシジルイソシアネート類、不飽和ポリカルボン酸の  
25 モノ-またはポリグリシジルエステル類、及びアリルグリシジルエーテル類  
からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項7記載の接着  
性組成物。

9. 不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類がグリシジルメタクリレー

トであり、アリルグリシジルイソシアネート類がジアリルモノグリシジルイソシアネートである請求項 8 記載の接着性組成物。

- 5 10. カルボキシル基を含有する不飽和化合物が、その化学構造中に少なくとも 1 個のカルボキシル基または酸無水物基と、重合性の炭素-炭素二重結合とを有する化合物である請求項 1 記載の接着性組成物。

- 10 11. カルボキシル基を含有する不飽和化合物が、不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸の酸無水物、及び不飽和モノカルボン酸の酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 10 記載の接着性組成物。

12. 不飽和ジカルボン酸の酸無水物が、無水マレイン酸である請求項 1 1 記載の接着性組成物。

15

13. 照射量 20~700 kGy の電離放射線の照射により、該フッ素系ポリマーが該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性されている請求項 1 記載の接着性組成物。

- 20 14. 接着性組成物から形成された厚み 1 mm の短冊形試料を、ステンレス板、銅板、鉄板及びアルミニウム板からなる群より選ばれる金属板に貼り合わせた後、貼り合わせた試料について引張速度 50 mm/分 で T 字剥離試験を行ったとき、いずれの金属板に対しても、1.0 kg/cm 以上の初期接着力を示す請求項 1 記載の接着性組成物。

25

15. 接着性組成物から形成された厚み 1 mm の短冊形試料を、ステンレス板、銅板、鉄板及びアルミニウム板からなる群より選ばれる金属板に貼り合わせ、次いで、150℃のギアオープン中で3000時間放置して劣化促進させた後、貼り合わせた試料について引張速度 50 mm/分 で T 字剥離試



験を行ったとき、いずれの金属板に対しても、 $1.0 \text{ kg/cm}$ 以上の接着力を示す請求項1記載の接着性組成物。

16. 成形物の所望箇所に請求項1乃至16のいずれか1項に記載の接着性組成物からなる接着層が配置された成形物。

17. 熱収縮性チューブの内面に請求項1乃至16のいずれか1項に記載の接着性組成物からなる接着層が配置された構造を有する多層熱収縮性チューブ。

10

18. 熱収縮性チューブの内面に請求項1乃至4のいずれか1項に記載の接着性組成物からなる接着層が配置されており、かつ該熱収縮性チューブの一方の開口端部が熱収縮により収縮して、熔融した接着性組成物により封止された構造を有する熱収縮性キャップ。

15

19. フッ素系ポリマーを含有する接着性組成物の製造方法であって、下記の工程i及びii:

(i) フッ素系ポリマー100重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を2〜30重量部の割合で配合して、フッ素系ポリマー組成物を調製する工程i;並びに

(ii) 必要に応じて該組成物を所望の形状に成形した後、該組成物に電離性放射線を照射して、該フッ素系ポリマーを該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性する工程ii;

25 を含む接着性組成物の製造方法。

20. 内面に接着層を有する多層熱収縮性チューブの製造方法であって、下記の工程1〜4:

(1) フッ素系ポリマーと多官能モノマーとを含有する放射線架橋性組成物

- と、フッ素系ポリマー 100 重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を 2～30 重量部の割合で含有するフッ素系ポリマー組成物とを共押出して、放射線架橋性組成物からなる外層と、フッ素系ポリマー組成物からなる内層
- 5 とを有する 2 層構成のチューブ状成形物を成形する工程 1 ;
- (2) 該チューブ状成形物に電離放射線を照射して、外層の放射線架橋性組成物を架橋すると共に、内層のフッ素系ポリマー組成物をグラフト変性する工程 2 ;
- (3) チューブ状成形物を加熱下に径方向に膨張させる工程 3 ; 並びに
- 10 (4) チューブ状成形物を冷却して、径方向に膨張させた形状を固定する工程 4 ;
- を含む多層熱収縮性チューブの製造方法。

図1

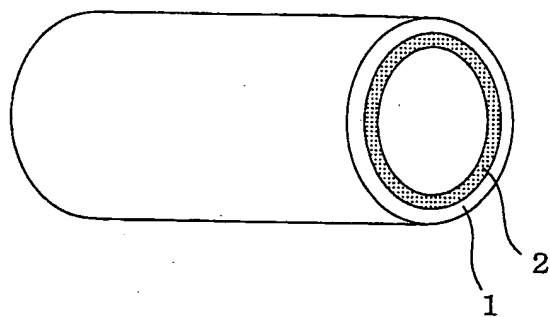


図2

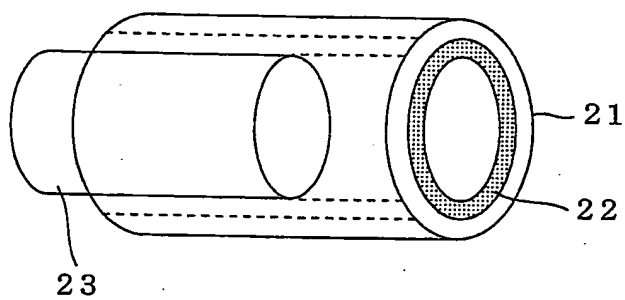


図3

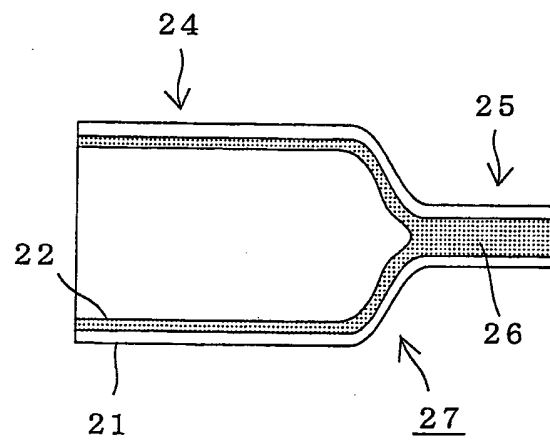
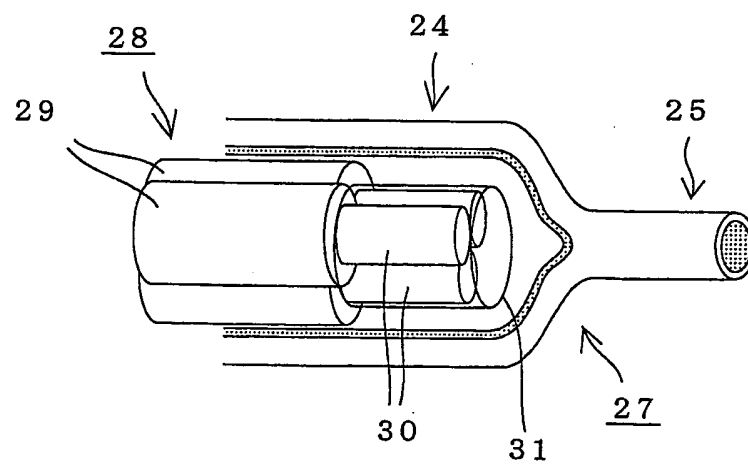


図4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010350

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C09J151/06, C09J11/06, C08F259/08, B32B1/08, B32B27/30, F16L58/10  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C09J151/06, C09J11/06, C08F259/08, B32B1/08, B32B27/30, F16L58/10  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-306265 A (Elf Atochem Japan Kabushiki Kaisha), 17 November, 1998 (17.11.98), Claims; Par. No. [0016] & WO 98/50479 A1	1-16, 19 17, 18, 20
Y	JP 7-173447 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims & JP 7-173446 A & JP 7-173230 A & JP 7-018035 A & EP 650987 A1 & US 5736610 A & US 5965275 A	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 August, 2004 (12.08.04)		Date of mailing of the international search report 31 August, 2004 (31.08.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010350

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-119403 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. [0004] to [0005], [0023] to [0024] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-2930 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims & WO 2001/85815 A1	1-20
A	JP 3-163182 A (Daikin Industries, Ltd.), 15 July, 1991 (15.07.91), Claims (Family: none)	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010350

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-20 is the composition described in claim 1, i.e., "an adhesive composition which comprises 100 parts by weight of a fluoropolymer and 2 to 30 parts by weight of an unsaturated compound having at least one polar group selected from the group consisting of epoxy and carboxy and in which the fluoropolymer has been grafting-modified with the unsaturated compound having one or more polar groups by irradiation with an ionizing radiation." However, as a result of an international search, the common matter was found to be disclosed in the documents shown in the attached sheet or be one easily attained by persons skilled in the art based on the subject

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010350

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

matters disclosed in the documents. Consequently, that common matter neither is novel nor involves an inventive step, and cannot be regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Any other common matter is not considered to be a special technical feature. Claims 1-20 cannot hence be considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C09J151/06, C09J 11/06, C08F259/08, B32B 1/08, B32B 27/30, F16L 58/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C09J151/06, C09J 11/06, C08F259/08, B32B 1/08, B32B 27/30, F16L 58/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-306265 A (エルフ・アトケム・ジャパン株式 会社) 1998. 11. 17, 特許請求の範囲, 【0016】 &WO 98/50479 A1	1-16, 19 17, 18, 20
Y	JP 7-173447 A (旭硝子株式会社) 1995. 07. 11, 特許請求の範囲 &JP 7-173446 A &JP 7-173230 A &JP 7-018035 A &EP 650987 A1 &US 5736610 A &US 5965275 A	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 08. 2004	国際調査報告の発送日 31. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 橋本 栄和 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 8620

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-119403 A (住友電気工業株式会社) 2000.04.25, 特許請求の範囲, 【0004】-【0005】, 【0023】-【0024】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-2930 A (住友化学工業株式会社) 2003.01.08, 特許請求の範囲 &WO 2001/85815 A1	1-20
A	JP 3-163182 A (ダイキン工業株式会社) 1991.07.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-20に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「フッ素系ポリマー100重量部に対して、エポキシ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基を含有する不飽和化合物を2-30重量部の割合で含有し、かつ電離放射線の照射により該フッ素系ポリマーが該極性基含有不飽和化合物によりグラフト変性されている接着性組成物」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されているか、各文献に開示されている発明から当業者が容易に発明し得たものであるから、新規性及び進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-20が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**